

## 中文摘要

本研究以浸漬相轉換法製備生物可分解性高分子 - 聚丁基烷酯 (Poly(hydroxybutyrate ; PHB)之多孔型薄膜，並應用電漿誘導接枝將薄膜表面改質使薄膜表面功能化。PHB 薄膜之製備以氯仿為溶劑，乙醇為非溶劑。首先製作 ethanol - chloroform - PHB 成膜系統之相圖，利用其選定適當製膜液組成，並藉由改變製膜液之配製溫度，製備不同結構之薄膜。薄膜之孔隙結構、結晶性、機械強度、滲水性等皆加以分析探討，以了解這些物性與製膜程序之關係。其次我們以電漿誘導聚合法將聚丙烯酸接枝在 PHB 薄膜表面上，並藉由改變接枝條件如電漿處理時間、電漿功率、接枝反應時間、單體濃度等獲取最佳接枝條件，結果顯示最大接枝量可達  $0.48/\text{cm}^2$ 。下年度計畫我們將利用 1-ethyl-3-(3-diethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride (EDC) 使離胺酸與丙烯酸反應形成醯胺鍵，而將離胺酸固定於薄膜上，以探討其對骨母細胞貼附及生長之影響，利用 PHB 之生物分解性，開發新型生醫膜材。

關鍵字：生物可分解性高分子，聚丁基烷酯，多孔型薄膜，電漿表面改質

## **Abstract**

In this research, porous membranes of a biodegradable polymer, poly(hydroxybutyrate), were synthesized and the surfaces of which were modified by plasma-induced polymerization so as to engender functionality to the membranes. Chloroform and ethanol were used as the solvent and nonsolvents, respectively, for membrane formation by the immersion precipitation method. Phase diagram of the ethanol-chloroform-PHB system was constructed; thereby appropriate dope composition was selected. Membranes with different structures were then prepared by changing the dope preparation temperature. The porous structure, crystalline character, mechanical strength, and water wettability of the formed membranes were studied to understand the relationship between these properties and the membrane formation process. Plasma-induced polymerization method was employed to graft poly(acrylic acid) on the membrane surface. Various variables, viz., plasma treatment time, plasma power, grafting reaction time, and monomer concentration were investigated and the largest grafting yield was found to be  $0.48 \text{ mg/cm}^2$  under optimal conditions. For the next year, lysine will be immobilized on the membrane by forming amide bonds with the grafted acrylic acid, which will be catalyzed by 1-ethyl-3-(3-diethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride (EDC). Finally, membranes with various porous structures and chemical compositions will be employed in neuronal culture so as to develop a novel biodegradable material that is of clinical significance.

**Keywords :** biodegradable polymer, Poly(hydroxybutyrate), porous membrane, modification by plasma polymerization

## 1. 前言

以微生物發酵製造的聚羥基丁酯類(Poly(3-hydroxybutyrate)；PHB)是目前重要的生物可分解性塑膠之一，它具有高熔點、高結晶性、易熱分解及良好的生物相容性等特點，然而與泛用塑膠或澱粉類生物分解型高分子比較，其價格卻高出許多，因此在實用角度上，必需以高附加價值之產品為應用導向，如此才能符合經濟與環保之效益。基於此觀點開發 PHB 在生醫材料方面之用途實為一重要研究課題，況且經改質後之生物分解性高分子若植入體內尚有自然分解、避免代謝副產物作用及二次手術之優點，相當值得開發利用。

本年度之研究乃以浸漬沉澱法製備各種不同孔隙結構之 PHB 薄膜並將薄膜表面加以改質接上親水的聚丙烯酸，所完成之工作包括製作 ethanol - chloroform - PHB 系統相圖，製作各種不同孔隙結構薄膜，利用 SEM、WAXD、DSC 等探討薄膜之結構及結晶性等物性，量測薄膜之抗張強度及滲水性，薄膜電漿接枝聚丙烯酸等。下年度我們將固定離胺酸於薄膜上，以不同孔隙結構及化學組成之薄膜，進行骨母細胞培養，藉以瞭解其對細胞貼附及生長之影響，同時利用 PHB 之生物分解特性，開發有用的新型生醫膜材。

## 2. 目的

本研究之主要目的是開發多孔型 PHB 薄膜，並利用電漿接枝技術將其表面改質，以適用於骨母細胞之培養，作為骨骼重建之基礎，而 PHB 具生物分解性，待組織修復後便可自行分解，而不需進行二次手術取出，使其實用性大為提昇。

### 3. 原理

#### 3.1 生物可分解性高分子生醫材料

生物可分解性高分子材料【1~5】之特性在於其使用期間可保有與傳統塑膠類似之性質，但在使用後可被自然界存在的微生物分解成為低分子量物質，最後變成二氧化碳及水等。在眾多的生醫材料中，生物可分解性高分子可算是較具特色的一種，一般的陶瓷、金屬、高分子等生醫材料，可提供長時間的結構穩定性及機械性質，而生物可分解性高分子在生醫領域的應用主要是取其可被人體自然分解，產生對人體無害或可被自然代謝的副產物(如水、乳酸等)，如此一方面可以避免患者為了取出手術植入物，再次接受手術的困擾與風險，二來也避免代謝產物沉積於人體內的副作用，而此問題常見於早期的金屬或高分子人工關節，由於長時間磨耗的結果產生許多沉澱物，導致關節附近的組織產生發炎或病變，因此，在一些只需短時間使用之非永久性材料上，生物可分解性高分子可以說是一個良好的選擇。

一般常見的生物可分解性高分子之應用有韌帶重建、手術縫線、人工皮膚、藥物釋放載體、生物黏膠等，隨著用途不同，原料來源也有若干差異，有些是取材自自然界的萃取物或動物身體組織，有的則是利用化學合成或是酵素培養來取得，但這些來源之主要缺點就是品質不穩定或是價格過高，因此如何改進這些缺點，以得到經濟而穩定的生物可分解性高分子乃是相當值得研究開發的課題，這也是本計畫之第一~四子計畫所致力研究的方向。

### 3.2 浸漬沉澱法製備高分子薄膜

薄膜一般較為普遍的定義是一分離兩相且具有選擇性的高分子膜狀屏壁物，此選擇性即可達成濃縮、純化及分離等目的。薄膜可利用高分子、金屬、陶瓷等材料來製作【6】，而高分子薄膜則因其結構豐富，故應用範圍也最廣，如氣體分離、海水淡化、食品濃縮、血液透析、藥物釋放等。多孔型薄膜依其結構一般又分為兩類：(一)對稱型薄膜 (symmetric membrane)，此類薄膜上下表面及截面孔隙結構均勻，其主要用途是微過濾；(二)非對稱型薄膜 (asymmetric membrane)，此類型薄膜之主要特徵則為其上表面有一緻密皮層，主要用途則為超過濾及逆滲透。

多孔型薄膜之製備方式有很多種，如：燒結法、拉伸法、熱相轉換法、溶劑揮發所引起的相轉換法等【6~11】；而工業上最常以浸漬沈澱法來造膜，此方法之配方通常必需包括非溶劑(nonsolvent)、溶劑及高分子三者；其中非溶劑與溶劑互溶，但卻無法溶解高分子，而溶劑可溶解高分子，一般為有機溶劑。浸漬沉澱法的主要步驟為：將非溶劑、溶劑、高分子三者循一定比例配製成製膜液，並依實際需要在製膜液中加入添加劑(如各類非溶劑、無機鹽類、其它高分子等)，然後把溶液均勻地平鋪於載體上，接著浸漬到以非溶劑為主體之沈澱槽中；當製膜液與沈澱液接觸時，由於製膜液與沈澱液間化學勢能之差異，造成溶劑擴散離開薄膜，而非溶劑則進入薄膜，使得製膜液因濃度改變形成不穩定狀態，最後發生結晶或液-液相分離，使得高分子分離析出，經由乾燥處理將溶劑、非溶劑等小分子物質抽出便形成多孔型薄膜【12,13】。

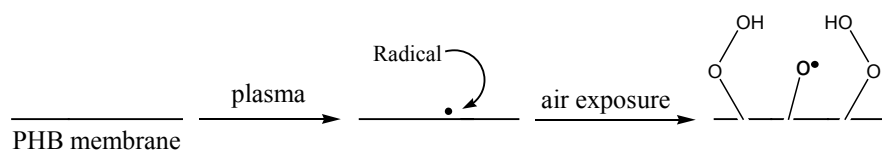
### 3.3 薄膜之電漿接枝表面改質

一般氣體分子為電中性之絕緣狀態，然而在強大的電場中，可將其激發產生電子、離子、自由基等，稱之為電漿狀態【14】。薄膜之電漿接枝聚合乃是將薄膜置於電漿轟擊下，使其表面活化產生自由基，然後再與所欲接枝之單體接觸，引發自由基聚合反應，使薄膜表面接枝一層極薄的聚合物，進而改變薄膜的表面性質。薄膜電漿改質的應用十分廣泛【15】，如製作親水表面、防腐蝕性表面、生醫薄膜及各種分離程序薄膜等。一般來說使用電漿來改質薄膜具有以下的優點【16,17】：(a)可生成一均勻無孔的薄膜覆蓋在基材的表面；(b)對於基材附著良好，不會脫落；(c)所形成的聚合物具有相當高的安定性；(d)對於基材而言僅對其表面加以改質，不會影響基材本身的性質及結構。

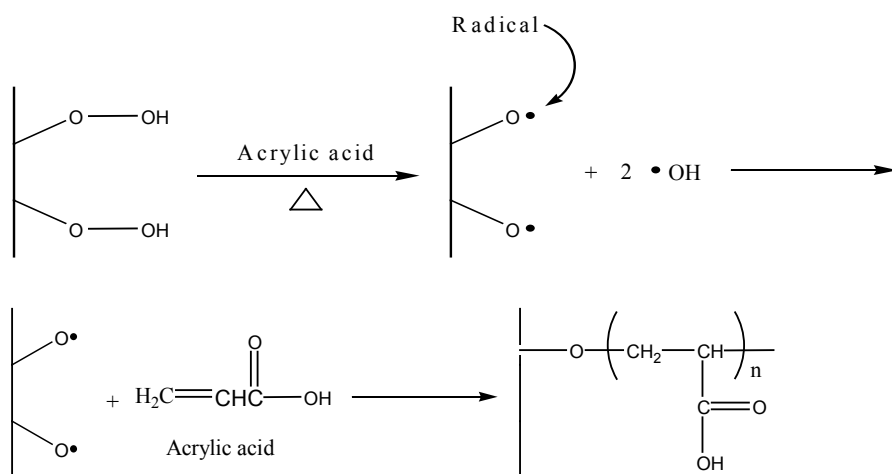
多孔型 PHB 薄膜將作為電漿接枝聚丙烯酸之基材，而聚丙烯酸則可用來固定離胺酸。電漿接枝聚丙烯酸之反應機制示於 Figure 3.1，首先將 PHB 薄膜照射電漿生成自由基，接著將薄膜曝於空氣中，產生過氧化基(Figure 3.1 (A))，然後將此薄與丙烯酸接觸引發聚合反應，此反應可分為兩種機制【18~20】，其中 Figure 3.1 (B)所示為加熱分解法，此方法乃是將薄膜浸入丙烯酸中並加熱到一定溫度，此時薄膜表面的過氧化基中 CO-OH 鍵發生斷裂而產生 CO· 自由基，此自由基再攻擊其他丙烯酸單體，完成接枝反應；Figure 3.1 (C)所示為氧化還原分解接枝反應，此方法將薄膜浸漬於丙烯酸溶液中，再添加適量的亞鐵離子( $\text{Fe}^{2+}$ )，於常溫下亞鐵離子會將薄膜表面的過氧化基還原成自由基 CO·，此自由基再攻擊丙烯酸單體，完成接枝反應，而亞鐵離子在接枝反應中，做為氧化還原反應的還原劑，同時也做為抑制單體自身聚合反應的抑制劑，所以在單體溶液中添加適

量的亞鐵離子，一方面可以減緩欲接枝單體的自身聚合，一方面還可以還原過氧化物使產生自由基，更有利接枝反應的進行。本計畫將同時採用上述兩種接枝機制，即在丙烯酸溶液中加入適量亞鐵離子並同時加熱，來進行聚合反應。

(A)



(B)



(C)

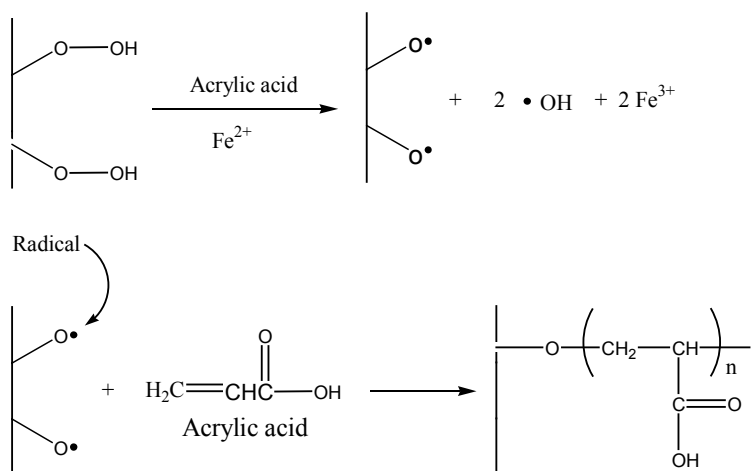


Figure 3.1 電漿誘導接枝聚合反應示意圖。

## 4. 實驗

### 4.1 材料

#### (A) 薄膜製備

聚羥基丁酯(Poly(3-hydroxybutyrate)；PHB)：Aldrich， $T_m=172\text{ }^{\circ}\text{C}$

氯仿(Chloroform)：Acros，99.8%， $M=119.38\text{ g/mol}$ ， $mp=-63\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $bp=61\text{ }^{\circ}\text{C}$

乙醇(Ethanol)：Fluka，99.8%， $M=46.06\text{ g/mol}$ ， $mp=-144$ ， $bp=78\text{ }^{\circ}\text{C}$

正己烷(Hexane)：六合化學，95wt%工業級， $bp=69\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $d=0.659\text{ gm/ml}$

#### (B) 薄膜電漿接枝聚丙烯酸

丙烯酸 (Acrylic acid)：Acros， $M= 2.06\text{ g/mol}$ ， $mp=13\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $bp=139\text{ }^{\circ}\text{C}$

氫氧化鈉 (Sodium hydroxide)：Acros， $M= 40.00\text{ g/mole}$ ， $bp=140$

鹽酸水溶液 (Hydrochloric acid solution，1N)：Acros， $mp=-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $bp=85\text{ }^{\circ}\text{C}$

硫酸亞鐵 (Ammonium Iron( ) sulfate hexahydrate，Mohr's salt)：Junsei Chemical

Co. Ltd.， $mp=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $d=1.8600\text{ mg/ml}$

其他：蒸餾水、氫氣

### 4.2 薄膜製備

#### (A) 浸漬沈澱法製備薄膜

利用浸漬沈澱法製備PHB薄膜，將PHB加入氯仿中，加溫溶解攪拌使其溶解，取出製膜液將其靜置於室溫下2個小時，以除去製膜液中之氣泡；將適量製膜液以刮刀塗佈於載體上，然後將其浸入沉澱槽中，待成膜後，將薄膜取出浸入乙醇中24小時，再浸入正己烷中24小時，利用正己烷將殘留在薄膜孔洞中之乙醇



置換出來，並利用正己烷之高揮發性，防止薄膜結構在乾燥過程中的塌陷，浸泡完畢後，將薄膜取出乾燥之。

#### (B) 乾式法製備複合薄膜

如前所示配置適當濃度之製膜液，以刮刀塗佈於載體上，將其置於恆溫、恆濕箱中一段時間（數十分鐘至數小時，依成膜條件而異），待薄膜形成後，將其升溫乾燥並抽真空以除去殘餘非溶劑，然後測試其性質。

### 4.3 薄膜分析

#### (A) SEM 型態結構分析

觀察薄膜之上、下表面之結構時，可將薄膜剪成小片狀，貼於載台上並於 50 °C 下真空乾燥，再加以表面鍍金即可進行電子顯微觀察分析，觀察薄膜截面之結構時，則將薄膜放入液態氮中使其凍結，再將其折斷，將斷裂面貼於載台上，再加以鍍金即可進行觀察。

#### (B) 寬角度 X 光繞射(WAXD)

將薄膜固定於載玻片上，然後將其置於樣品座，進行寬角度 X 光繞射，量測繞射強度對繞射角( $2\theta$ )關係圖譜。

#### (C) DSC 熱性質分析

剪裁約 5~10 mg 重之薄膜，置入乾淨之樣品盤中密封，在氮氣的環境下，以不同的昇溫速率加熱至 210 °C，測量其結晶溫度及熔解熱。

#### (G) 張力測試

剪裁薄膜符合 ASTM (D638 IV)標準啞鈴型規格，以拉力試驗機測量拉伸應

力及伸長量至，薄膜被拉斷為止，比較薄膜結構對薄膜強度的影響。

#### (E) 滲水性測試

以一滴 2 $\mu$ l 之 50%酒精水溶液(v1%)滴於薄膜之上或下表面，量測該水滴完全滲入薄膜孔洞內所需之時間。

### 4.4 薄膜電漿接枝聚合

首先以減壓蒸餾法將丙烯酸中微量之聚合抑止劑(MEHQ)去除，再將純化後之丙烯酸配製成所需濃度之水溶液並除氧待用。將PHB薄膜放入電漿反應器中(如Figure 4.1所示)；將反應室抽真空至 $2 \times 10^{-2}$  torr除氧二十分鐘，通入氫氣使壓力保持在0.4 torr，打開電漿使薄膜的表面產生自由基，然後將其曝於空氣中使自由基轉換為過氧化基，將薄膜放入配製好的丙烯酸溶液中，升溫(約60~80 °C，待反應完成後取出，以蒸餾水反覆清洗，烘乾備用。

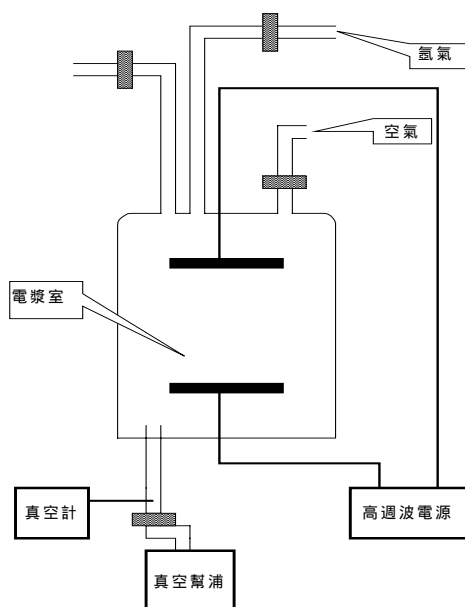


Figure 4.1 鐘罩式電漿反應器示意圖

## 4.5 改質薄膜之檢測分析

### (A) SEM 型態結構分析

SEM 的樣品準備如 4.3 節所述。觀察經電漿改質後之薄膜結構。

### (B) 衰減全反射儀 (ATR) 定性分析

以衰減全反射式紅外線光譜儀分析薄膜表面官能機吸收峰之變化情形，吸收的光譜是在中紅外光區 (波長  $4000\text{-}650\text{cm}^{-1}$ )。

### (C) 秤重法定量分析

將未改質薄膜於  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  乾燥，並使用 6 位數天平秤重紀錄其重量( $w_0$ )，再將表面改質處理後之薄膜清洗烘乾後秤其重量( $w_1$ )。

接枝密度 = (改質後  $w_1$  - 改質前  $w_0$ )  $\div$  薄膜面積

## 5. 結果與討論

### 5.1 Ethanol - Chloroform - PHB 系統之相行為

Figure 5.1 為 ethanol - chloroform - PHB 三成分系統在 25 °C 下靜置不同時間所測得之平衡相圖。實驗點(■, □)即所謂的凝膠點，乃由 PHB 結晶所引發而成。將各凝膠點連結起來即為結晶線所在【21, 22】。Figure 5.1 顯示 PHB 結晶線會因長時間之靜置而向上位移，這是因為製膜液在溶解過程中尚含有未溶解之晶核，使製膜液呈亞穩狀態(meta-stable state)，因此在靜置 2 星期之期間產生結晶凝膠化現象使得結晶線有明顯的位移，而在更長期靜置下，我們並未觀察到明顯之結晶線位移，推測 2 星期月即足以接近穩態實驗結果。此製膜液之凝膠化隨時間改變之現象在 Jeng 對於製膜液的研究中亦有所說明【23】。

### 5.2. PHB 薄膜之孔隙結構

PHB 製膜液是以 chloroform 為溶劑在不同溫度下溶解 8% PHB 所製備而成，而薄膜之製備條件示於 Table 1。Figure 5.2 所顯示為 film 之結構，綜觀整體結構呈緻密型結構，惟截面仍有少量小型不連續孔隙。Figure 5.3 顯示薄膜  $M_{80}$  之結構其中(a)、(b)分別為薄膜上、下表面，(c)、(d)為截面，(d)為(c)之放大影像。可觀察到薄膜之上、下、截面三者皆為多孔型結構，且截面可觀察到巨大孔隙，而在高倍時更可觀察到類似纖維狀 PHB 結晶交錯於薄膜結構中。Figure 5.4 為 100 °C 溶解 PHB 製膜液所製備之 PHB 薄膜( $M_{100}$ )之結構，如同薄膜  $M_{80}$  其上、下表面皆為多孔型結構，上表面 PHB 結晶呈現不規則塊狀堆積，顆粒大小約為 20  $\mu\text{m}$ ，而下表面則為不規則多邊形，截面可觀察到薄膜分為兩區域，接近上表面處呈現類似樁柱結構，在接近下表面處則呈巨型塊狀結構，但在高倍時可觀察到接近上表

面處 PHB 結晶呈現條狀或片狀型態，接近下表面處呈現纖維交織結構。Figure 5.5 為 120 °C 溶解 PHB 製膜液所製備薄膜(M<sub>120</sub>)之結構，其上、下表面皆為多孔型，上表面也呈現結晶塊狀堆積而顆粒大小約 10 μ m，截面處則明顯的成為類似樁柱結構，在高倍時可觀察到條狀與片狀結晶，而纖維狀結晶交錯其間。

Table 1 Preparation conditions of PHB membranes

Code	Dope dissolution temperature (°C)	Bath	Method
Film	80	Air	Dry method
M <sub>80</sub>	80	Ethanol	Wet method
M <sub>100</sub>	100	Ethanol	Wet method
M <sub>120</sub>	120	Ethanol	Wet method

Dope: 8 % PHB in chloroform

### 5.3. PHB 薄膜結晶結構與熱分析

Figure 5.6 為 3 種不同溶解溫度下所製備的薄膜 X-ray 繞射圖譜。所有的結晶峰資料皆可由文獻上得到【24】，由 Figure 5.6 可明顯觀察到當升高製膜液溶解溫度升高時所製作的薄膜在(020)、(121)及(040)等結晶峰下降，而(110)及(101)兩結晶峰上升，尤其(020)與(110)的變化最為明顯，並可觀察到 M<sub>100</sub> 及 M<sub>120</sub> 之 X-ray 繞射圖譜相當相似，而兩者 SEM 上表面處之結構亦相似。

Figure 5.7 為 M<sub>80</sub> 分別以每分鐘 5、10 及 20 °C 之升溫速率所獲得之 DSC 掃描圖譜，而 Table 2 綜合各種不同溶解溫度所製備 PHB 薄膜之熔點。由 Figure 5.7 發現此薄膜在約 180 °C 有一個主熔解峰，且在 145 °C 附近處有一個肩峰，而熔點隨掃描速率上升而上升。Figure 5.8 顯示各種不同熔解溫度下所製備之 PHB 薄

膜之 DSC 結果，掃描速率為 20 °C/min，可發現隨製膜液溫度上升薄膜之熔點小幅度上升，並且  $M_{100}$  及  $M_{120}$  約 145 °C 的肩峰些微下降。

Table 2  $T_m$  of PHB membranes determined by DSC at various scanning rates

Membrane	Scanning rate (°C/min)	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)
$M_{80}$	5	180.1	141.9
$M_{100}$	5	180.5	142.7
$M_{120}$	5	181.1	-
$M_{80}$	10	181.0	144.0
$M_{100}$	10	182.0	146.7
$M_{120}$	10	184.4	-
$M_{80}$	20	181.2	147.3
$M_{100}$	20	185.6	148.7
$M_{120}$	20	186.2	149.1

#### 5.4. PHB 薄膜滲透性及張力

Table 3 顯示各 PHB 薄膜之抗張試驗與透性試驗之結果。由 Table 3 可觀察到以乾式法所製備薄膜之抗張強度及伸長率為最高但卻無法滲透，這是因為乾式法所製備之薄膜具備緻密結構所致。而以濕式法所製備之薄膜之張強度及伸長率明顯的比乾式法所製備薄膜為弱，但滲透性則大為提升，而濕式法所製備薄膜中以  $M_{80}$  之抗張強度為最強  $M_{100}$  為最弱，而由各薄膜 SEM 可得知  $M_{80}$  及  $M_{120}$  的結構較為均一，但  $M_{120}$  類似樁狀結構但並不緻密，而  $M_{100}$  整體結構分為兩結構，因此張力強度  $M_{80} > M_{120} > M_{100}$ 。而上、下表面的滲透性，最大的影響因素為表面的孔洞大小與型態，綜觀各薄膜 SEM 上、下表面結構， $M_{80}$ 、 $M_{100}$  及  $M_{120}$  上、下

表面皆呈多孔型結構，但各薄膜上表面孔洞大小相差有限故滲透性相當接近，而下表面結構不同， $M_{80}$  比其它兩者孔隙較大許多故滲水性較佳，因此與滲透速率實驗所測得之數據趨勢相符。

Table 3 Tensile strength and wettability of PHB membranes

Code	Tensile strength at break (gf/mm <sup>3</sup> )	Elongation at break (%)	50% ethanol wettability (s)	
			Top	Bottom
Film	605	20	>1000	>1000
$M_{80}$	109	10	4.1	3.9
$M_{100}$	38	10	2.2	8
$M_{120}$	63	10	2.9	9.2

### 5.5. PHB 薄膜電漿接枝

Figure 5.9 為薄膜  $M_{80}$  經電漿處理後在不同反應時間下之上表面結構。反應時間在 1~4 小時範圍，可發現隨反應時間增加，薄膜之孔隙逐漸縮小，此為 AA 接枝之上 PHB 表面上所致，經過 4 小時接枝後，許多孔隙已經明顯的被 PAA 所填滿。Figure 5.10 為  $M_{80}$  電漿處理後在不同反應時間下之 FTIR 圖譜，可發現經電漿改質過後之薄膜(tracings b and c)在  $3400\text{ cm}^{-1}$  處有 -OH 官能基吸收峰，且隨改質時間增長此吸收峰逐漸增大，並在  $1560\text{ cm}^{-1}$  處可發現 PAA 的非對性  $\text{COO}^-$  吸收峰，此峰亦隨接枝時間增長而增強。

Figure 5.11 為  $M_{80}$  電漿接枝功率與電漿處理時間對接枝量的關係圖。可發現接枝率隨電漿處理時間增加而增加，但到達最大值 ( $0.48\text{ mg/cm}^2$ , 90 sec) 後反而隨電漿處理時間增加而下降，由文獻【25】可得知，電漿處理時間過長會造成表

面有蝕刻效應反而會使接枝率下降。由 Figure 5.12 電漿功率與接枝率的關係圖，發現在 50W 時接枝率較其它兩功率為高，而電漿處理功率過高亦會造成表面蝕刻現象，並由文獻可以得知，基材表面所能產生的自由基對處理時間作圖有一極大值【26】，而不同材質之最大值位置皆不相同【27】。

Figure 5.13 為薄膜  $M_{80}$  之接枝量對 AA 濃度與接枝時間的關係圖。於單體 AA 濃度為 5 % (w/w)情況下，接枝量隨反應時間呈上升趨勢，但變化不明顯，反應時間到 3 小時後接枝量趨於穩定。當反應濃度提高時曲線斜率變大，反應濃度為 20 % (AA)時，在反應約 4 小時後達到最大接枝率。Figure 5.14 為薄膜  $M_{80}$  之接枝量隨反應溫度與時間變化的關係曲線。由 Figure 5.14 中可發現接枝率隨溫度下降而下降，接枝率以 80 °C 反應 4 小時為最高，而在反應約 4 小時後隨溫度變化不大，因此為避免 PHB 在高溫下被反應水解，故後續之實驗將以 60 °C 反應 4 小時之接枝薄膜為基礎，進行離胺酸接枝及細胞培養。



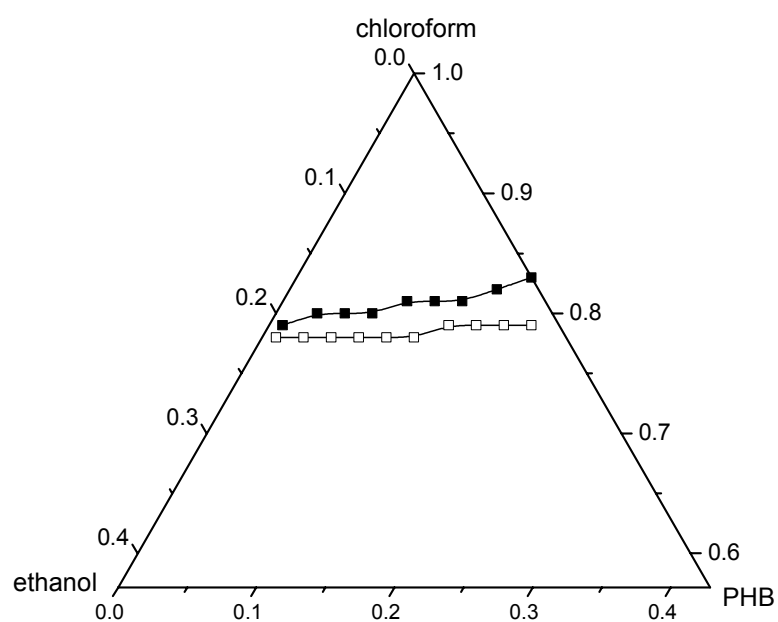
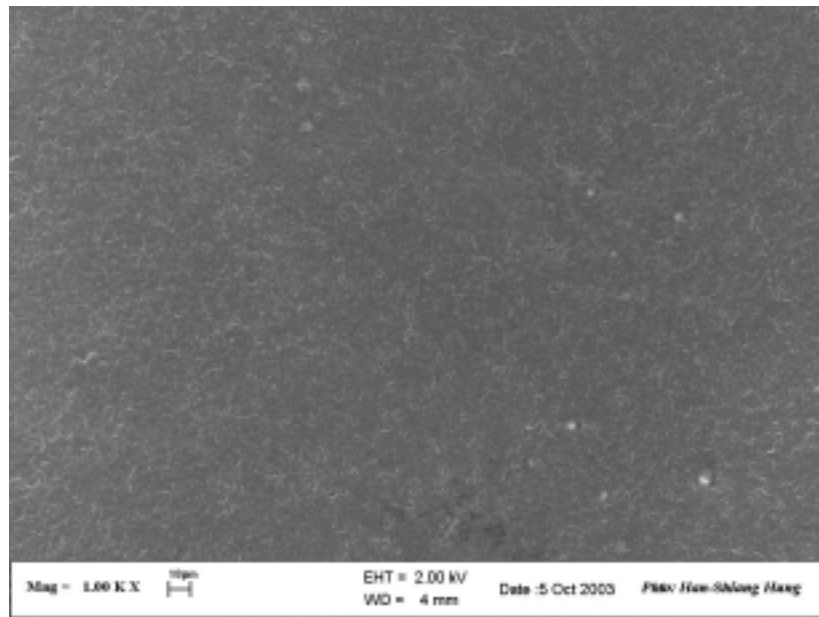
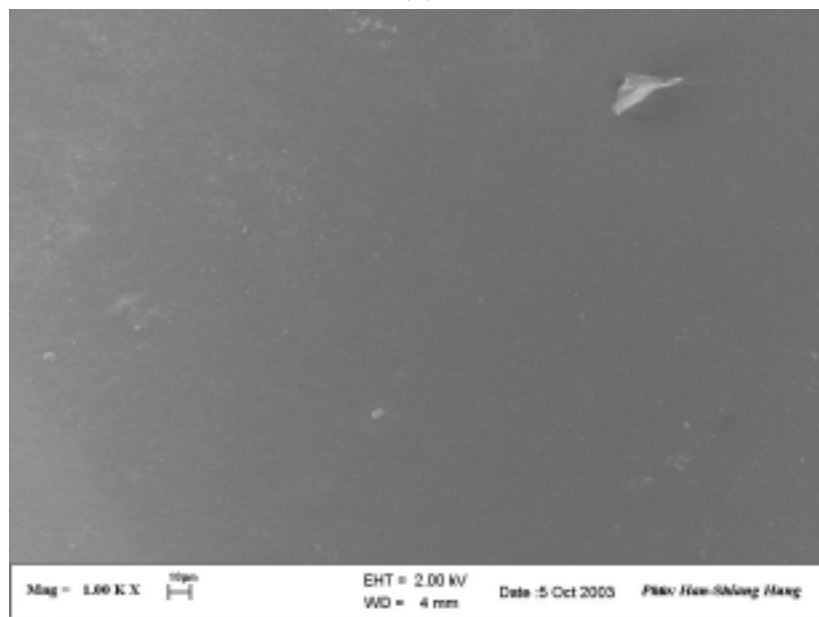


Figure 5.1 Phase diagrams of chloroform/ethanol/PHB systems at 25 °C. (□) measured gelation data at 1 day; (■) measured gelation data at 2 weeks.

(a)



(b)



(c)

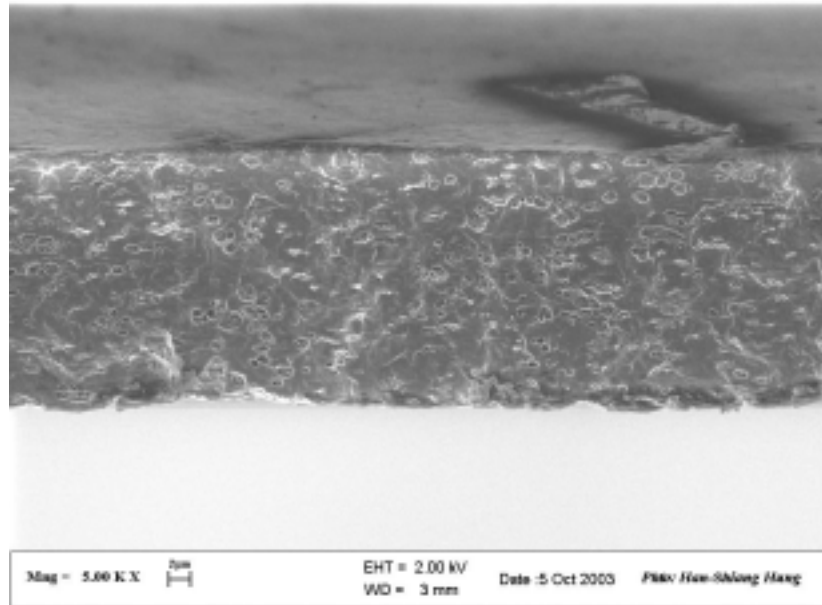
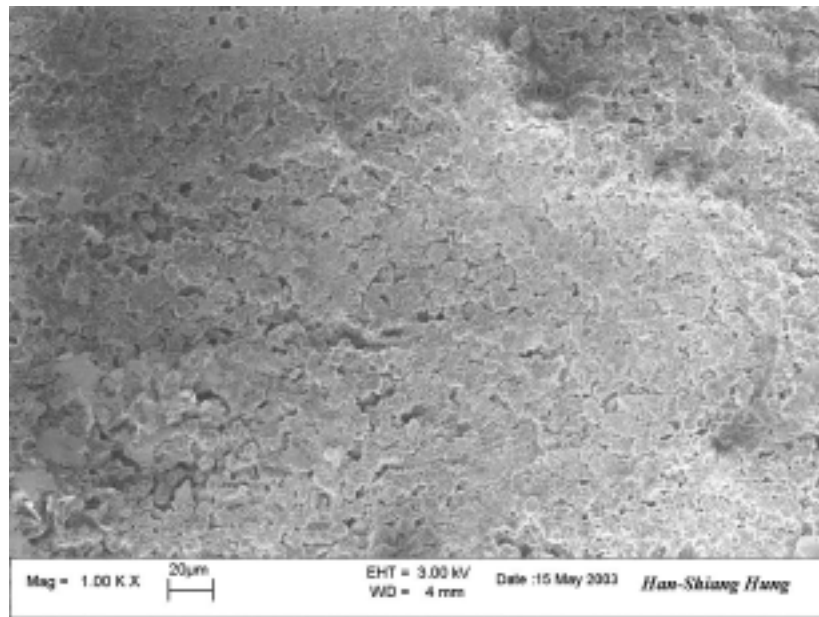
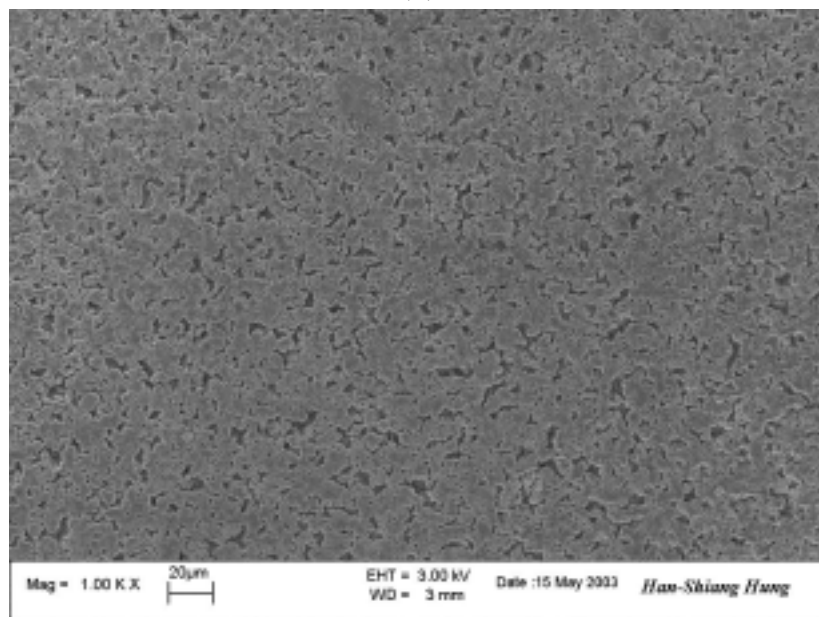


Figure 5.2 SEM photomicrographs showing the morphologies of a PHB film. (a) top surface: 1K; (b) bottom surface: 1K; (c) cross-section: 5K.

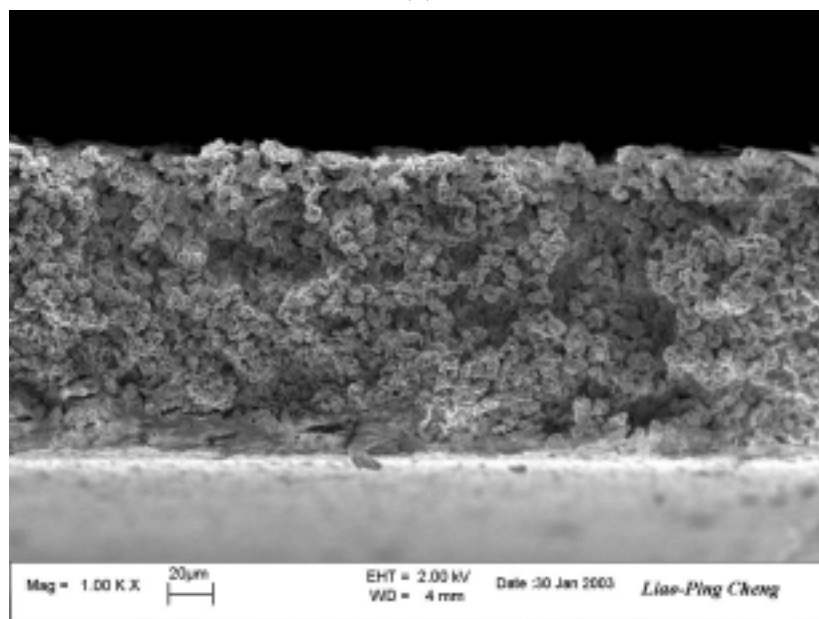
(a)



(b)



(c)



(d)

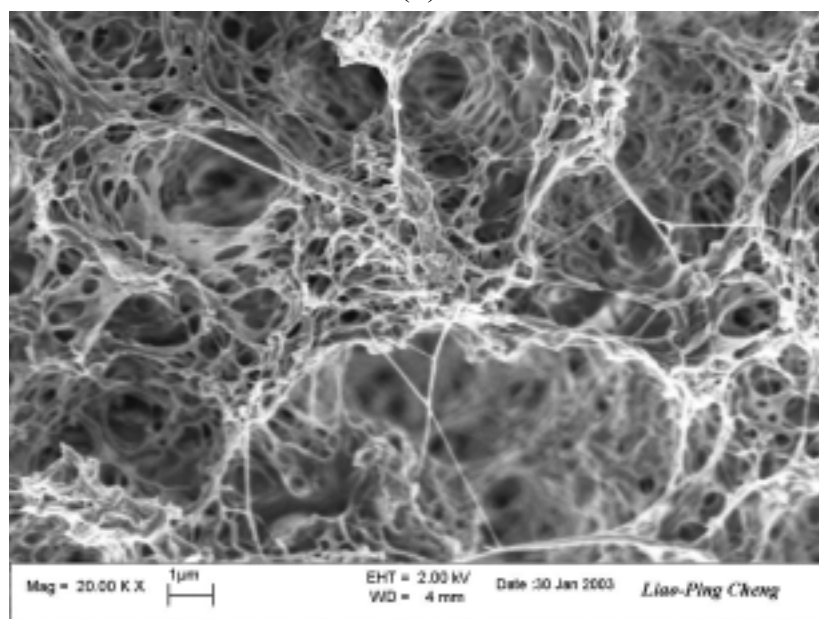
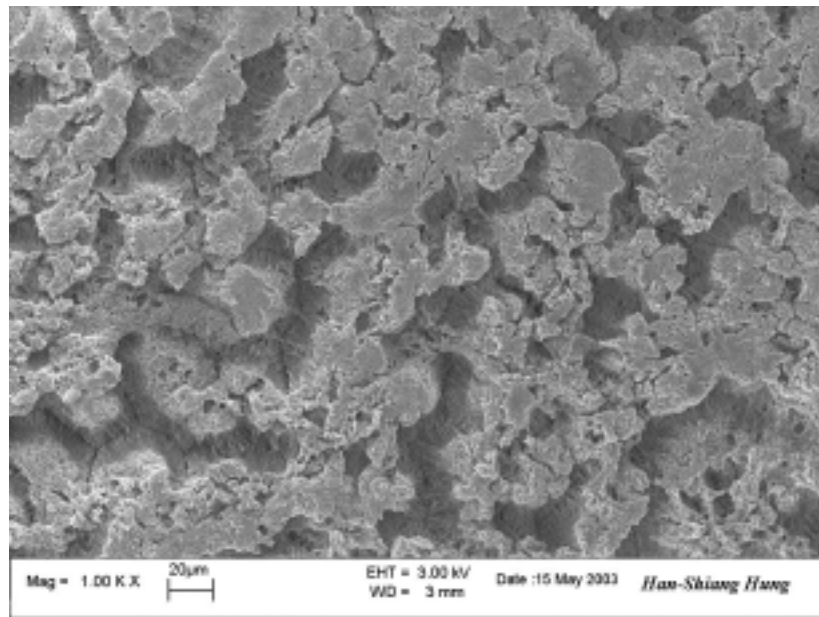
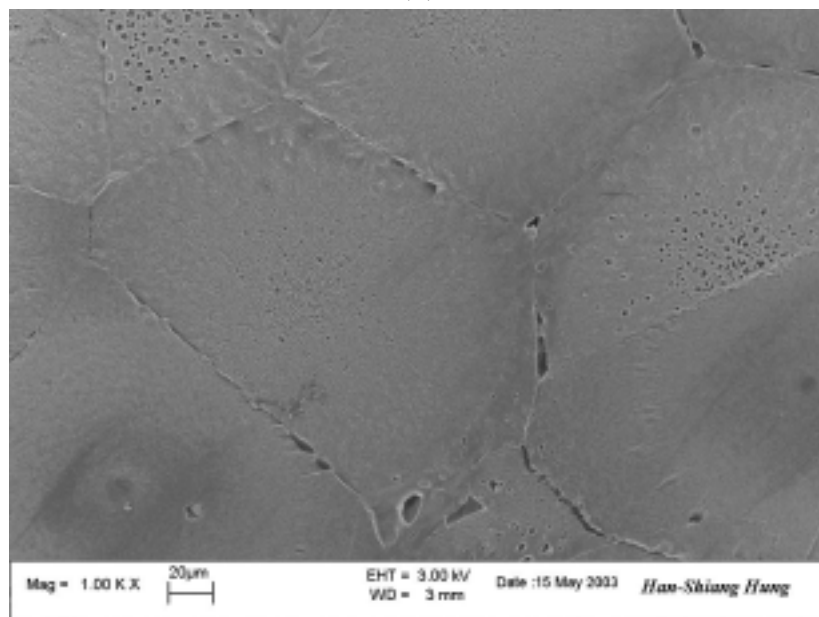


Figure 5.3 SEM photomicrographs showing the morphologies of a PHB membrane. Dope dissolution temperature = 80 °C. (a) top surface: 1K; (b) bottom surface: 1K; (c) cross-section: 1K; (d) cross-section: 20K.

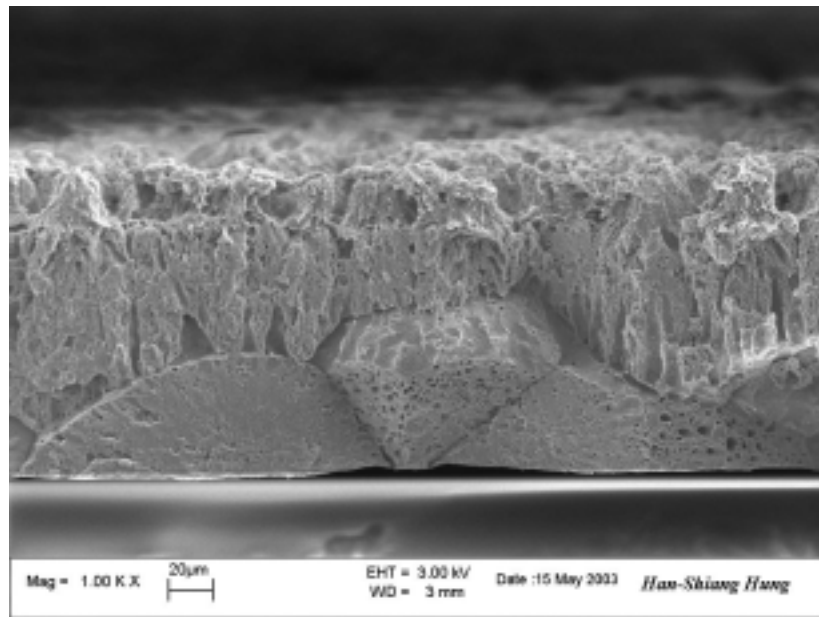
(a)



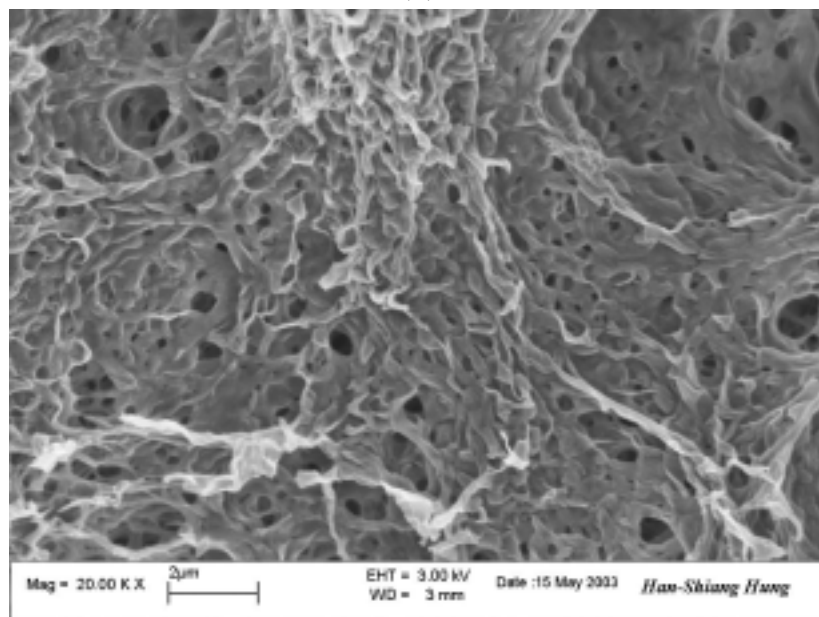
(b)



(c)



(d)



(e)

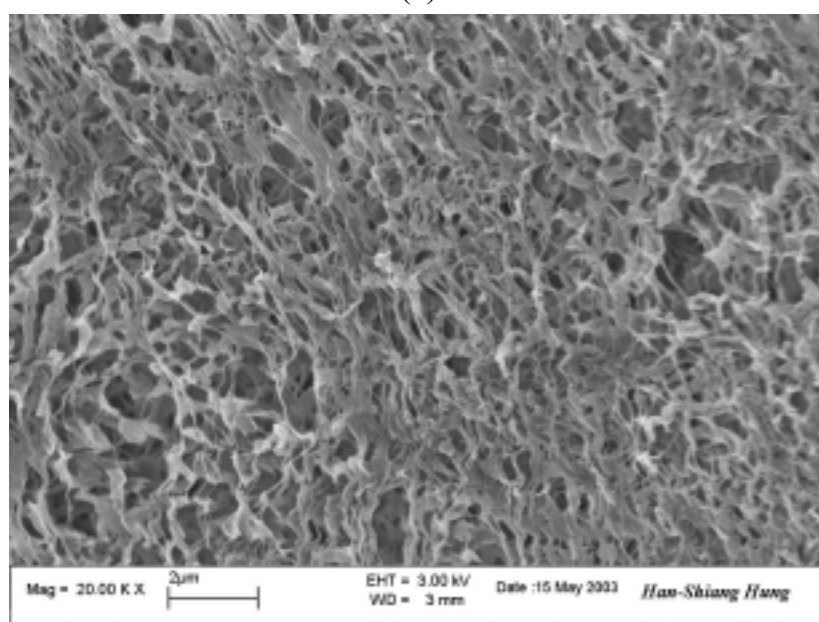
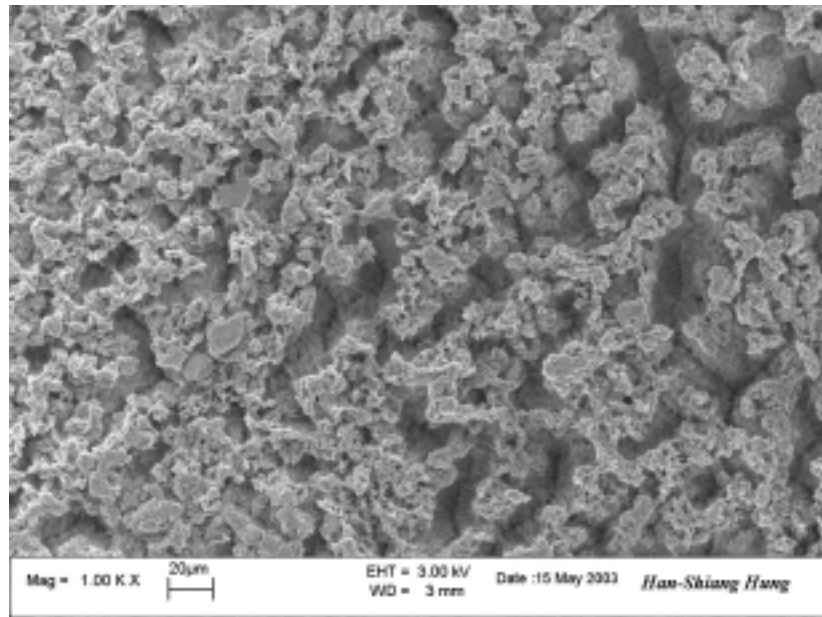


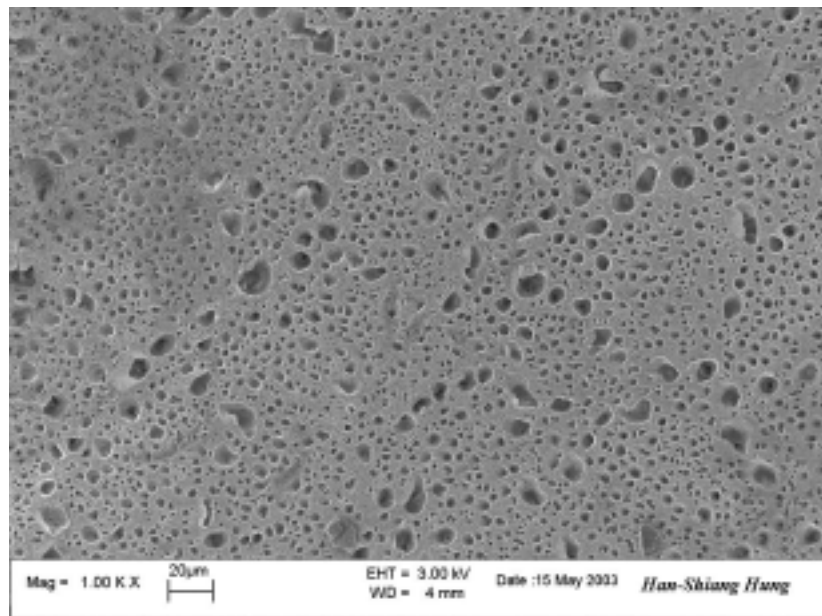
Figure 5.4 SEM photomicrographs showing the morphologies of a PHB membrane. Dope dissolution temperature = 100 °C. (a) top surface: 1K; (b) bottom surface: 1K; (c) cross-section: 1K; (d) cross-section near top surface: 20K; (e) cross-section near bottom surface: 20K.



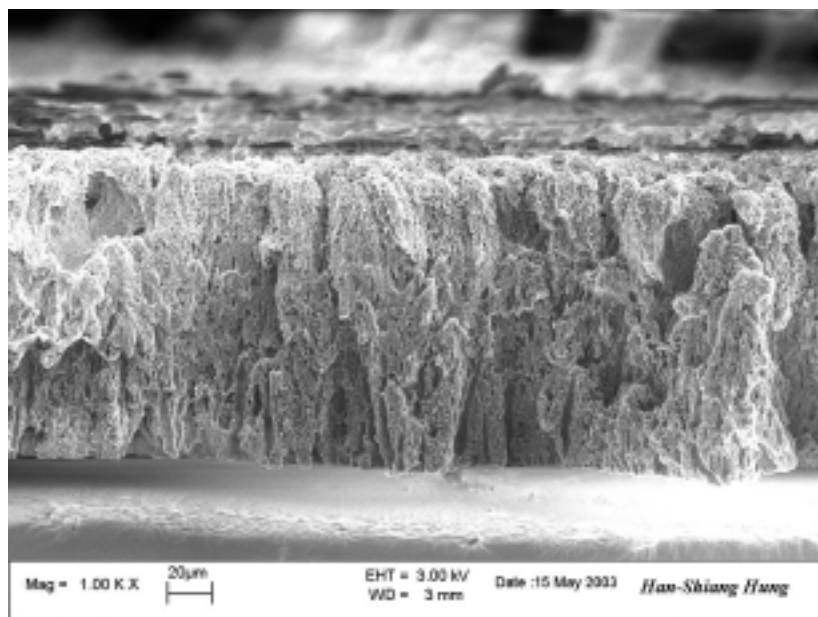
(a)



(b)



(c)



(d)

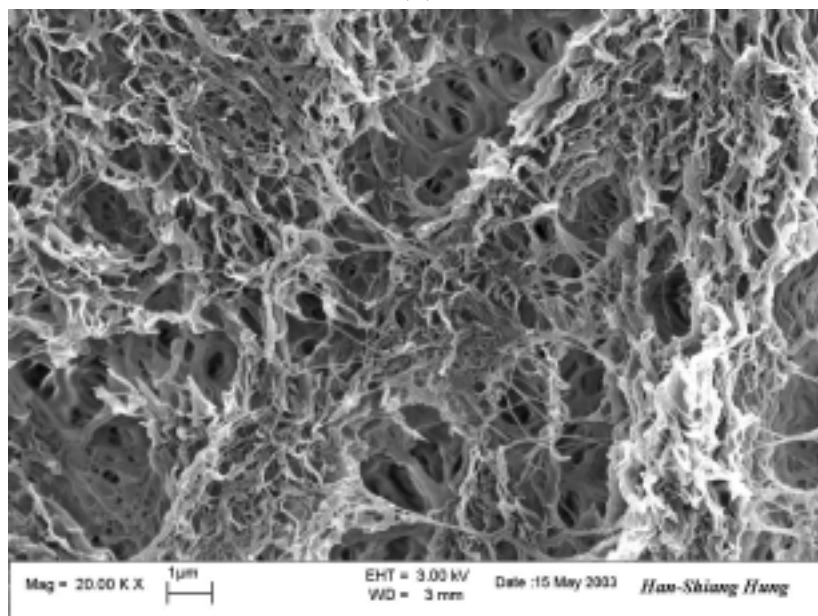


Figure 5.5 SEM photomicrographs of the morphologies of a PHB membrane. Dope dissolution temperature = 120 °C. (a) top surface: 1K; (b) bottom surface: 1K; (c) cross-section: 1K; (d) cross-section: 20K.

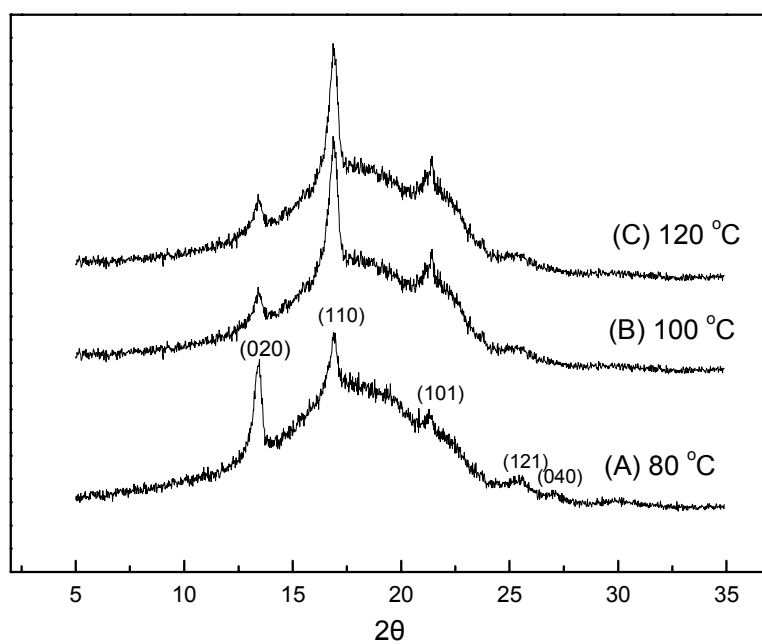


Figure 5.6 WAXRD patterns of PHB membranes. Dissolution at: (A) 80 °C, (B) 100 °C, (C) 120 °C.

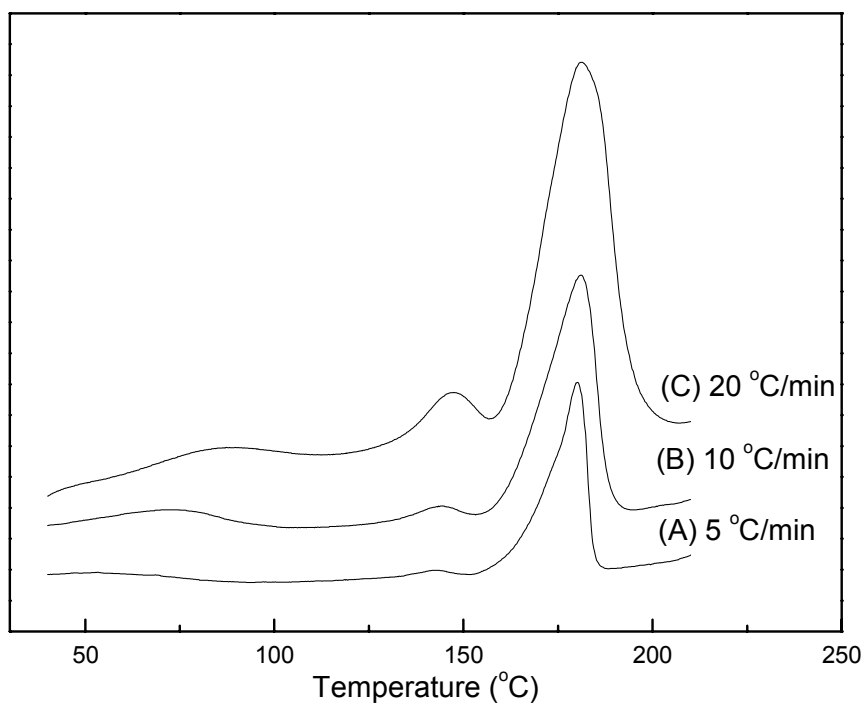


Figure 5.7 DSC thermograms of membranes M<sub>80</sub> at various scanning rates. (A) 5 °C/min; (B) 10 °C/min; (C) 20 °C/min.

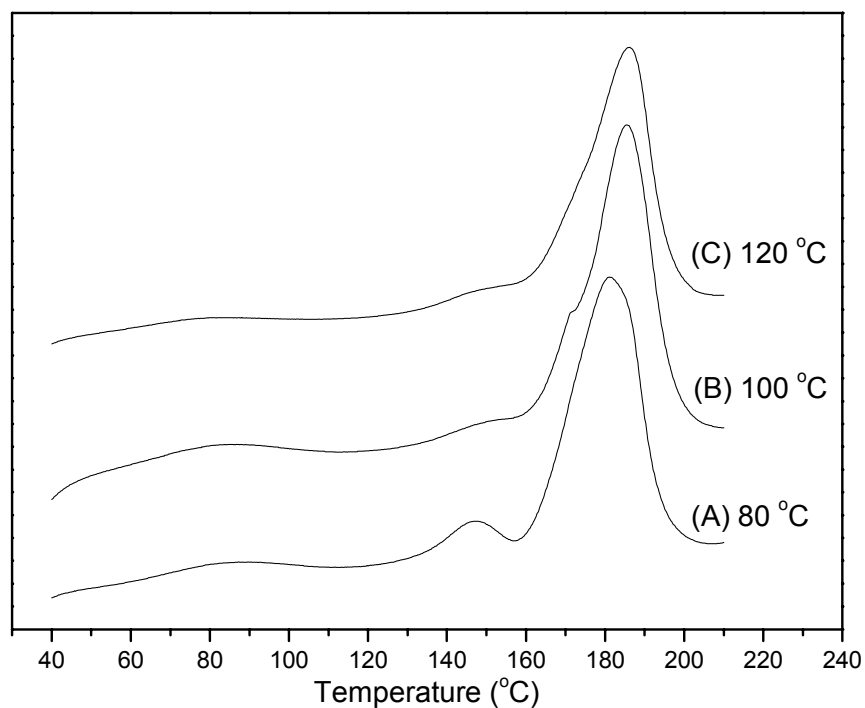
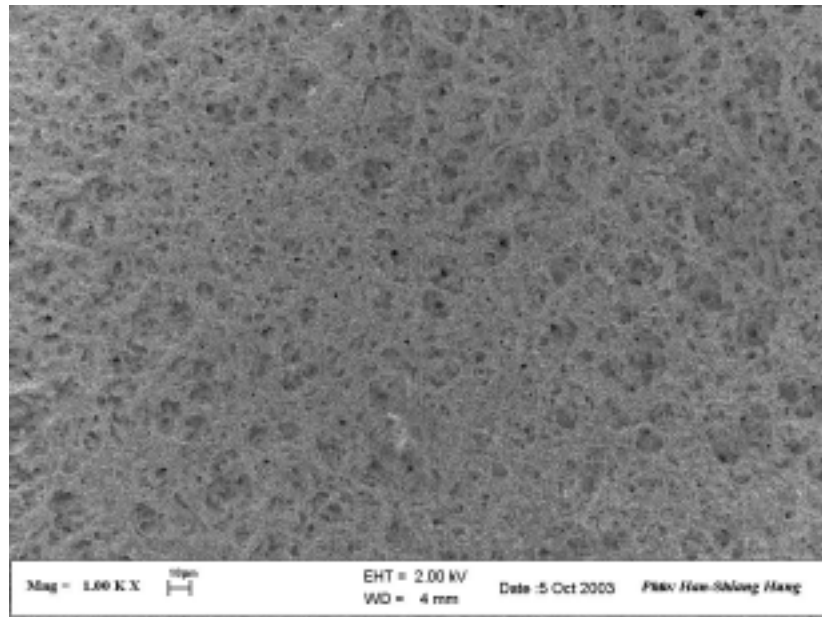
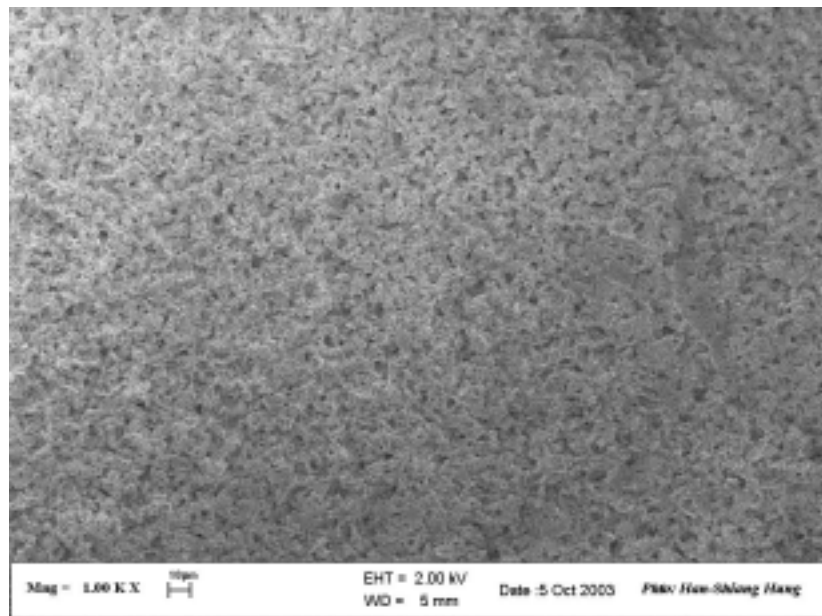


Figure 5.8 DSC thermograms of PHB membranes. Dissolution at: (A) 80 °C, (B) 100 °C, (C) 120 °C, scanning rate = 20 °C/min.

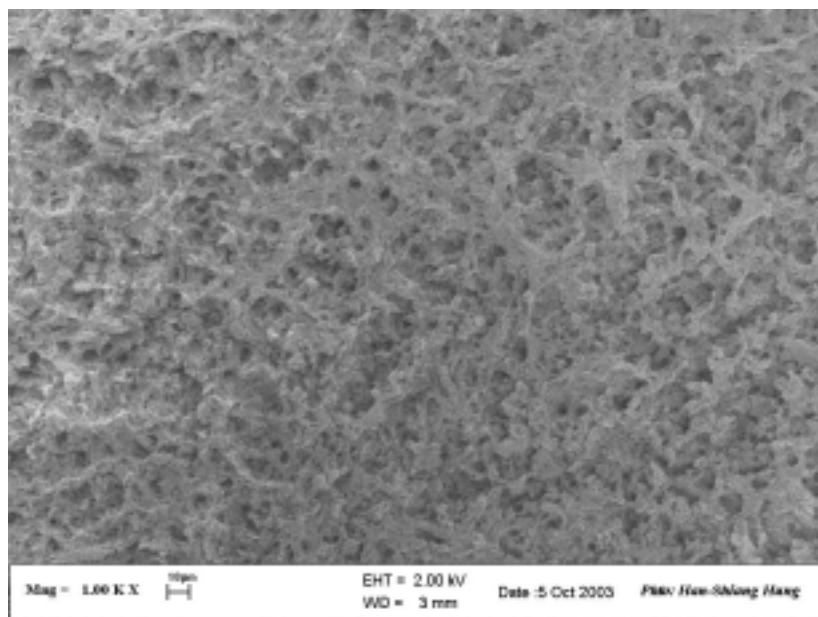
(a)



(b)



(c)



(d)

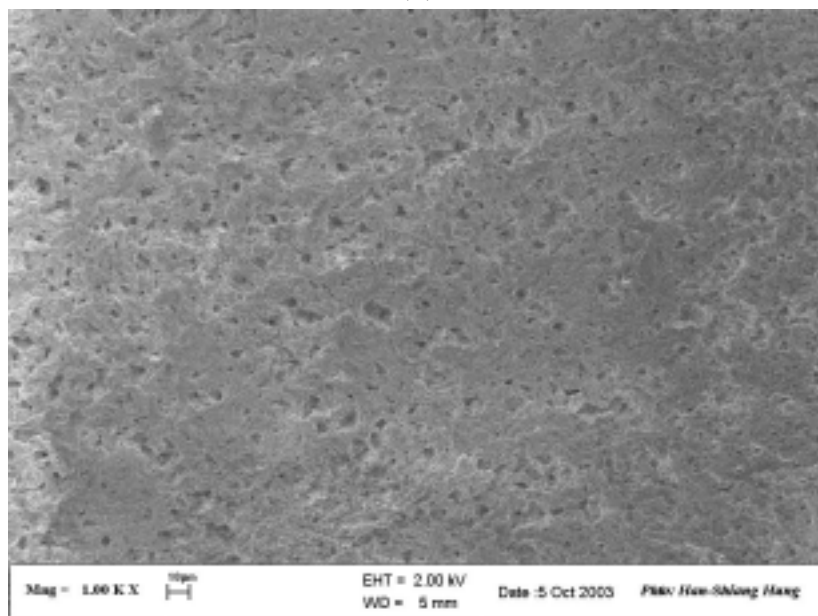


Figure 5.9 SEM photomicrographs of the morphologies of a PHB membrane. Membrane M<sub>80</sub>; Plasma treatment = 50W, 60 sec; grafting temperature = 60 °C monomer concentration = 20% (AA); Fe<sup>2+</sup> = 1.5×10<sup>-3</sup>M. Reaction time: (a) 1 h; (b) 2 h; (c) 3h; (d) 4 h.

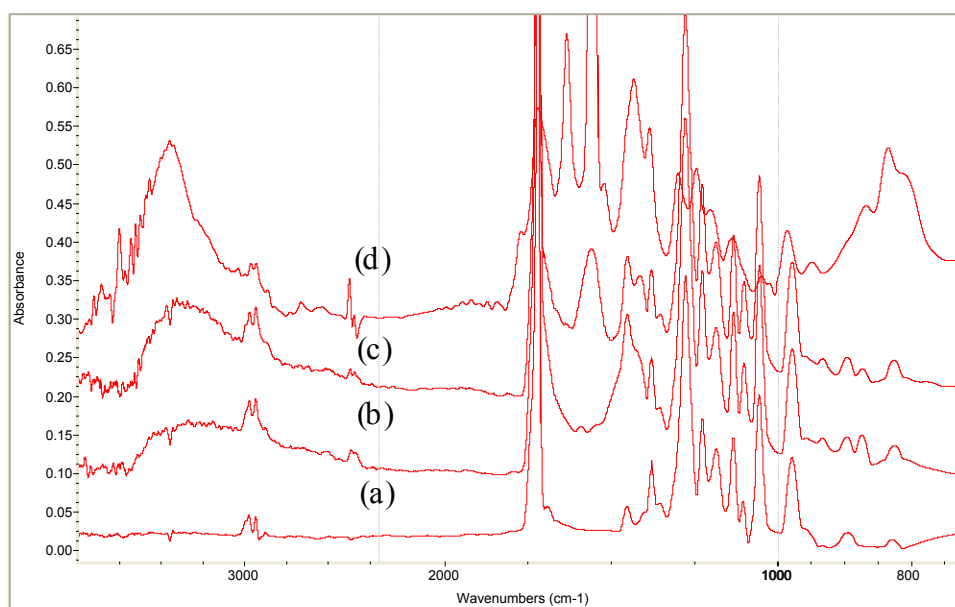


Figure 5.10 FTIR spectra of AA monomer, pure PHB membrane, and PAA/PHB membranes. (a) pure PHB membrane; (b) PAA/PHB membrane, grafting reaction time = 1h; (c) PAA/PHB membrane, grafting reaction time = 4h; (d) AA.

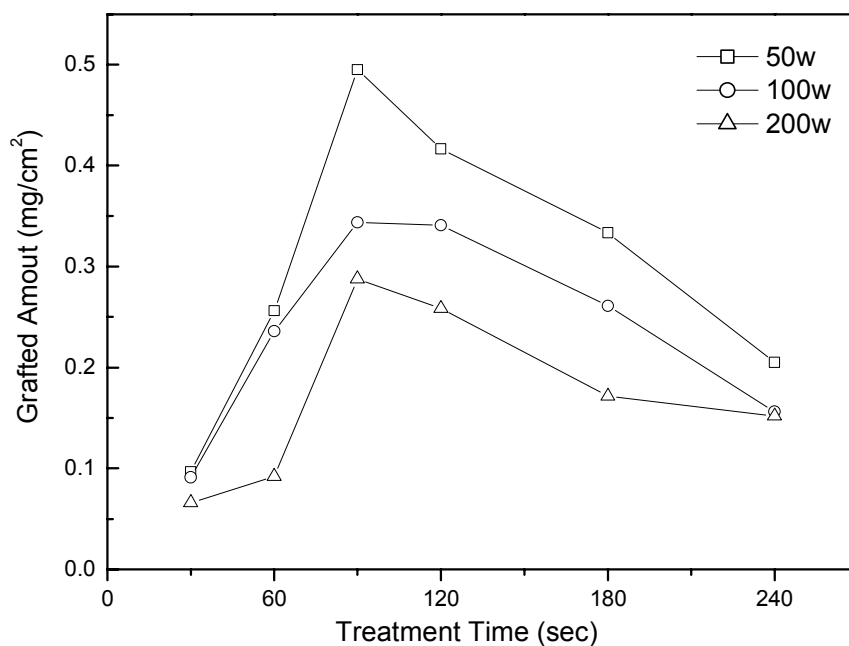


Figure 5.11 Variation of the degree of grafting with plasma treatment time and RF power. Membrane  $M_{80}$ ; Concentration of AA = 20%;  $Fe^{2+} = 1.5 \times 10^{-3} M$ , grafting temperature = 80 °C, grafting time = 4 h. RF power: ( ) 50 W, ( ) 100 W, ( ) 200 W.

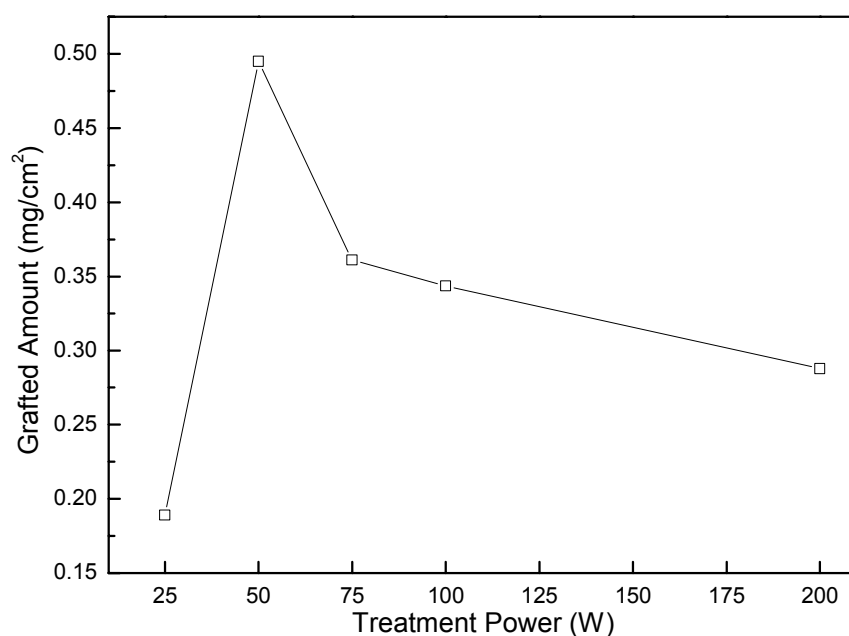


Figure 5.12 Variation of the degree of grafting with RF power. Membrane  $M_{80}$ ; Plasma treatment time = 60 sec; Concentration of AA = 20%;  $Fe^{2+} = 1.5 \times 10^{-3} M$ , grafting temperature = 80 °C, grafting time = 4 h.



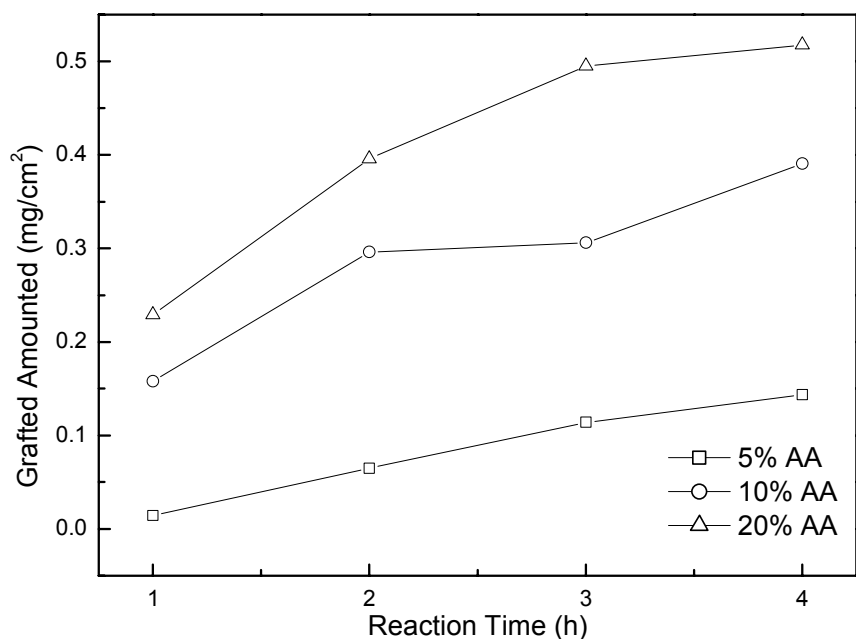


Figure 5.13 Variation of the degree of grafting with monomer concentration and reaction time. Membrane  $M_{80}$ ; RF power = 50W, plasma treatment time = 60 sec, grafting temperature = 80 °C,  $Fe^{2+} = 1.5 \times 10^{-3} M$ ; Concentration of AA : ( ) 5 %; ( ) 10 %; ( ) 20 %.

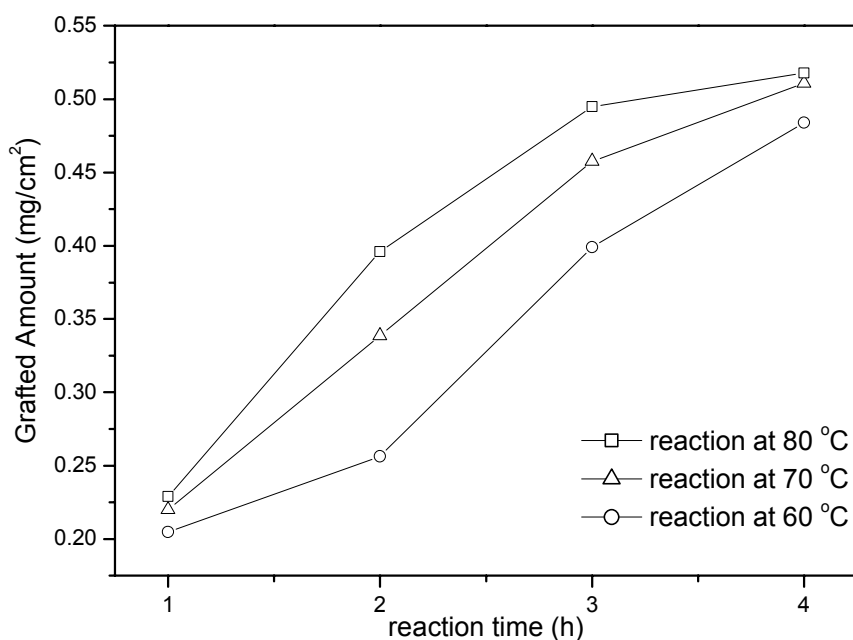


Figure 5.14 Variation of grafting yield with reaction temperature and time. Membrane  $M_{80}$ ; RF power = 50 W; Plasma treatment time = 60 sec; Monomer concentration = 20 % (AA);  $Fe^{2+} = 1.5 \times 10^{-3} M$ ; Reaction temperature: ( ) 60 °C; ( ) 70 °C; ( ) 80 °C.

## 6. 結論

1. 本研究完成 ethanol-chloroform-PHB 結晶相圖之製作，發現結晶線會隨時間增長些微向上位移，而經 2 星期靜置後所觀察之結晶線即相當接近相平衡下之結果。
2. 本研究製作 4 種不同結構之 PHB 薄膜，其中乾式法所製之薄膜為緻密型結構，完全無法滲透水分，其抗張強度最高；而濕式法所製備之薄膜皆為多孔型，孔隙度則隨製膜液配製溫度而改變，而以 80 °C 配製之製膜液所製備薄膜，不論孔隙結構或強度接最優異。
3. 本研究將聚丙烯酸成功的接枝在薄膜表面，接枝量隨電漿功率、電漿處理時間、接枝反應溫度、反應時間及單體濃度等變化而改變。整體評估以電漿功率 50W、電漿處理時間 90sec、接枝反應時間 4h 及反應溫度 60 °為薄膜的最佳接枝條件而最大接枝量為 0.484 mg/cm<sup>2</sup>。

## 7. 參考文獻

1. K. Studesh, H. Abe and Y. Doi, *prog. Polymer. Sci.* **25**, (2000).
2. M. Jenzsch, N. Volk, J. Kressler and C. Scholz, *Biomacromolecules*, **2**, 1055 (2001).
3. J. N. Hay and L. Sharma, *Polymer*, **41**, 5749 (2000).
4. G. Hillmanna, A. Steinkamp-Zuchta, W. Geurtsena, G. Grossb and A. Ho.mannb, *Biomaterials*, **23**, 1461 (2003).
5. M. Canetti, M. Urso and P. Sadocco, *Polymer*, **40**, 2587 (1999).
6. M. Mulder, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1991).
7. R. E. Kesting, “*Synthetic Polymeric Membranes*,” John Wiley & Sons, New York, (1985).
8. L. R. Douglas, K. S. Sung and K. E. Kevin, *J. Membr. Sci.*, **64**, 1 (1991).
9. F. J. Tsai and J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **23**, 775 (1990).
10. L. Zeman and T. Fraser, *J. Membr. Sci.*, **84**, 93 (1993).
11. L. Zeman and T. Fraser, *J. Membr. Sci.*, **87**, 267 (1994).
12. L. P. Cheng, A. W. Dwan and C. C. Gryte, *J. Polym. Sci., Part B:Polym. Phys.*, **33**, 211 (1995).
13. L. P. Cheng, A. W. Dwan and C. C. Gryte, *J. Polym.Sci.;Part B:Polym. Phys.*, **33**, 223 (1995).

14. 高正雄, "超 LSI 時代-電漿化學", 復漢出版社, 台南, (1997).
15. P. Wang, K. L. Tan, E. T. Kang and K. G. Neoh, *J. Membr. Sci.*, **195**, 1 (2002).
16. S. Laishun, *European Polymer Journal*, **36**, 12 (2000).
17. C. P. Ho and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1541 (1990).
18. S. D. Lee, G. H. Hsiue, C. P. Chuen-Thuen and C. Y. Kao, *Biomaterials*, **17**, 16 (1996).
19. K. Fujimoto, H. Tadokoro, Y. Ueda and Y. Ikada, *Biomaterials*, **46**, 442 (1993).
20. J. Chen, Y. C. Nho, and J. S. Park, *Radiat Phys Chem.*, **52**, 201 (1998).
21. L. P. Cheng, *Macromolecules*, **32**, 6668 (1999).
22. T. H. Young, L. P. Cheng, W. M. You and L. Y. Chen, *Polymer*, **40**, 2189 (1999).
23. 曾易舒, 私立淡江大學化學工程學系碩士論文 (2002).
24. Z. Skrbic and V. Divjakovic, *Polymer*, **37**, 3, 505 (1996).
25. K. R. Lee, S. J. Yu, S. L. Hung, D. M. Wang and J. Y. Lai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1789 (1998).
26. S. D. Lee, G. H. Hsiue and C. Y. Kao, *J. Polym. Sci.; Part A : Polym. Chem.*, **34**, 141 (1996).
27. Y. M. Lee and J. K. Shim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1245 (1996).